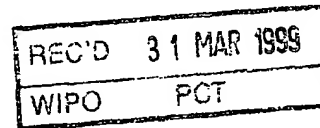


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Bescheinigung**

EP 99/00902

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von  
Heterogenkatalysatoren"

am 12. Februar 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
B 01 J 35/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 18. Januar 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Aktenzeichen: 198 05 719.9

BASF Aktiengesellschaft

12. Februar 1998  
NAE19970855 IB/SF/cd6

5

10

---

**Verfahren zur kombinatorischen Herstellung  
und Testung von Heterogenkatalysatoren**

---

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von Heterogenkatalysatoren und nach diesem Verfahren erhaltene Katalysatoren.

20

Zur Herstellung und Untersuchung von neuen chemischen Verbindungen hat sich neben der klassischen Chemie, die auf die Synthese und Untersuchung einzelner Substanzen gerichtet ist, die sogenannte kombinatorische Chemie entwickelt. Hierbei wurden zunächst eine Vielzahl von Reaktanten in einer Eintopfsynthese umgesetzt und untersucht, ob das entstandene Reaktions-

25 gemisch die gewünschten Eigenschaften, beispielsweise eine pharmakologische Wirksamkeit, zeigte. Wurde eine Wirksamkeit für ein derartiges Reaktionsgemisch gefunden, mußte in einem weiteren Schritt ermittelt werden, welche spezielle Substanz im Reaktionsgemisch für die Wirksamkeit verantwortlich war. Neben dem hohen Aufwand zur Ermittlung der eigentlich aktiven

30 Verbindung war es zudem schwierig, bei einer Vielzahl von Reaktanten unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen.

35

Bei einem anderen Ansatz der kombinatorischen Synthese erfolgt die Synthese einer Vielzahl von Verbindungen durch gezielte Dosierung und Umsetzung einer Reihe von Reaktanten in einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionsgefäßen. Bei diesem Verfahren liegt vorzugsweise in jedem Reak-

tionsgefäß ein Umsetzungsprodukt vor, so daß bei beispielsweise gegebener pharmakologische Wirksamkeit eines Gemisches die zu seiner Herstellung eingesetzten Ausgangsstoffe sofort bekannt sind.

- 5 Neben ersten Anwendungen dieser spezifischeren kombinatorischen Synthese bei der Suche nach neuen pharmakologisch wirksamen Substanzen erfolgte in jüngster Zeit eine Ausdehnung des Syntheseverfahrens auch auf niedermolekulare organische Verbindungen sowie organische und anorganische Katalysatoren.

10

- In F. M. Menger et al, "Phosphatase Catalysis Developed via Combinatorial Organic Chemistry", J. Org. Chem. 1995, 60, Seiten 6666 bis 6667 ist die Herstellung von organischen Katalysatoren mit kombinatorischen Verfahren beschrieben. An ein Polyallylamin wurden über Amidbindungen 8 funktiona-
- 15 lisierte unterschiedliche Carbonsäuren gebunden. Zusätzlich wurden unterschiedliche Metallionen über eine Komplexbildung an das Polymer gebunden. Die erhaltenen Polymere wurden sodann auf ihre Phosphatase-Aktivität hin untersucht. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatoren nach einem automatisierten Herstellungsverfahren erhalten wurden. Es ist lediglich die
- 20 Herstellung einzelner Katalysatoren beschrieben.

- In C. L. Hill, R. D. Gall, "The first combinatorially prepared and evaluated inorganic catalysts. Polyoxometalates for the aerobic oxidation of the mustard analog tetrahydrothiophene (THT)", J. Mol. Catalysis A: Chemical
- 25 114 (1996), Seiten 103 bis 111 ist die kombinatorische Herstellung und Testung von Polyoxometallaten für die aerobe Oxidation von Tetrahydrothiophen beschrieben. Die Polyoxometallate wurden durch Vermischen unterschiedlicher Anteile von Metallsalzlösungen der gewünschten Metalle hergestellt. Dazu wurden Wolframat-, Molybdat- und Vanadatlösungen sowie eine
- 30 Natriumhydrogenphosphatlösung hergestellt. Nach dem Dosieren der ent-

sprechenden Lösungen wurde der pH-Wert auf einen vorbestimmten Wert eingestellt und eine Umsetzung herbeigeführt. Die erhaltenen Katalysatoren wurden in gelöster Form für die Umsetzung eingesetzt. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatorherstellung automatisiert erfolgte.

5

Verfahren zur gezielten Dosierung unterschiedlicher Mengen verschiedener flüssiger Reaktanten in ein Array von Reaktionsgefäßen, die beispielsweise einer Tüpfelplatte ähneln können, sind in US 5,449,754 beschrieben. Dazu wird der Druckkopf eines Tintenstrahldruckers, der mit Vorratslösungen der  
10 Reaktanten verbunden ist, mit Hilfe eines XY-Positionierers über dem Array bewegt und die Abgabe der Flüssigkeiten mit einem Computer gesteuert.

In F. C. Moathes et al, "Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35,  
15 4801 bis 4803 ist die Untersuchung kombinatorisch hergestellter Bibliotheken von Heterogenkatalysatoren durch IR-Untersuchung beschrieben. Die Katalysatoren bestanden aus unterschiedlichen Elementmetallen, die auf Aluminiumoxid aufgebracht waren. Sie wurden in bezug auf die katalytische Aktivität der Wasserstoffoxidation untersucht. Die einzelnen Katalysatoren wurden  
20 durch Tränken von Aluminiumoxid-Pellets in entsprechenden Metallsalzlösungen, Trocknen und Calcinieren hergestellt. Dabei ist nicht angegeben, ob die Herstellung automatisiert erfolgte.

Die unterschiedlichen Pellets wurden an vorbestimmten Plätzen auf einem  
25 Träger abgelegt und unter Reaktionsbedingungen mit Wasserstoff kontaktiert. Bei einer katalytischen Aktivität erwärmte sich der Katalysator, und die Erwärmung wurde mit Hilfe einer Infrarot-Kamera gemessen, wodurch die aktiven Katalysatoren ermittelt werden konnten.

In B. E. Baker et al, "Solution-Based Assembly of Metal Surfaces by Combinatorial Methods", J. Am. Chem.-Soc. 1996, 118, Seiten 8721 bis 8722 ist die Herstellung von unterschiedlich zusammengesetzten Metalloberflächen durch kombinatorische Verfahren beschrieben. Dazu wird eine silanbeschichtete Glasplatte mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit in eine kolloidale Goldlösung eingetaucht, so daß sich ein Gradient der Goldverteilung auf dem Substrat ergibt. Nach Entnehmen und Trocknen der Platte wird diese um 90° gedreht und in eine Silberionenlösung eingetaucht, so daß sich ein weiterer Konzentrationsgradient auf der Platte ergibt. Es ergibt sich eine kontinuierliche Veränderung der Zusammensetzung in der Oberfläche.

X.-D. Xiang et al., "A Combinatorial Approach for Materials Discovery", Science 268 (1995), Seiten 1738 bis 1740 beschreiben die Herstellung von BiSrCaCuO- und YBaCuO-Supraleiterfilmen auf Substraten, wobei durch physikalische Maskierungsverfahren und Dampfabscheidetechniken bei der Abscheidung der entsprechenden Metalle ein kombinatorischer Array von unterschiedlichen Metallzusammensetzungen erhalten wird. Nach dem Calcinieren liegen an unterschiedlichen Positionen des Arrays unterschiedliche Zusammensetzungen vor und können mit Mikrosonden beispielsweise auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht werden.

In der WO 96/11878 ist neben der Herstellung derartiger Supraleiter-Arrays auch die Herstellung von Zeolithen beschrieben, wobei aus mehreren Metallsalzlösungen mit einem Ink-Jet die jeweils benötigten Mengen ohne vorheriges Mischen auf einer Art Tüpfelplatte dosiert werden, wobei bei Zugabe der letzten Lösung eine Fällung einsetzt. Die Herstellung von BSCCO-Supraleitern kann auch durch getrennte Dosieren der einzelnen Nitratlösungen der benötigten Metalle mittels Versprühen auf eine Art Tüpfelplatte und anschließendes Aufheizen erfolgen.

Mit den bekannten Verfahren können unterschiedliche Heterogenkatalysatoren hergestellt werden. Die Testung der Katalysatoren ist jedoch aufwendig und kann oft nicht unter realistischen Bedingungen, z.B. mit den erforderlichen Verweilzeiten der Reaktanten am Katalysator, erfolgen, da die Katalysatoren  
5 beispielsweise auf einem größeren, im allgemeinen flach ausgebildeten Träger vorliegen und dieser beispielsweise mit einem umzusetzenden Gasgemisch beschickt werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens  
10 zur Herstellung von Arrays aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern, bei dem die erhaltenen Katalysatoren mit geringerem Aufwand und unter Bedingungen getestet werden können, die einem großtechnischen Verfahren ähnlich sind. Zudem sollen die Nachteile der bestehenden Systeme vermieden werden. Auch entsprechende Arrays sollen  
15 bereitgestellt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende  
20 Kanäle aufweist, in dem mindestens  $n$  Kanäle  $n$  unterschiedliche, vorzugsweise anorganische, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei  $n$  den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.

25 Dabei ist der Körper gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher, und die Kanäle sind Rohre.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Körper ein Block aus einem Massivmaterial, der die Kanäle, beispielsweise in Form von  
30 Bohrungen, aufweist.

Dabei sind die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer vorzugsweise Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und liegen als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vor.

5

Der Begriff "Array aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern" bezeichnet dabei eine Anordnung unterschiedlicher anorganischer Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufer auf vorbestimmten, räumlich voneinander getrennten Bereichen eines Körpers, bevorzugt eines Körpers mit parallelen durchgehenden Kanälen vorzugsweise eines Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers. Die geometrische Anordnung der einzelnen Bereiche zueinander kann dabei frei gewählt werden. Beispielsweise können die Bereiche in Art einer Reihe (quasi eindimensional) oder eines Schachbrettmusters (quasi zweidimensional) angeordnet sein. Bei einem Körper mit parallelen durchgehenden Kanälen, bevorzugt Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher mit einer Vielzahl zueinander paralleler Rohre wird die Anordnung bei der Betrachtung einer Querschnittsfläche senkrecht zur Längsachse der Rohre deutlich: es ergibt sich eine Fläche, in der die einzelnen Rohrquerschnitte die unterschiedlichen voneinander beabstandeten Bereiche wiedergeben. Die Bereiche oder Rohre können - beispielsweise für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt - auch in einer dichten Packung vorliegen, so daß unterschiedliche Reihen von Bereichen zueinander versetzt angeordnet sind.

Der Begriff "Körper" beschreibt einen dreidimensionalen Gegenstand, der eine Vielzahl (mindestens n) durchgehender Kanäle aufweist. Die Kanäle verbinden somit zwei Oberflächenbereiche des Körpers und laufen durch den Körper hindurch. Vorzugsweise sind die Kanäle im wesentlichen, bevorzugt vollständig parallel zueinander. Der Körper kann dabei aus einem oder mehreren Materialien aufgebaut sein und massiv oder hohl sein. Er kann jede geeignete geometrische Form aufweisen. Vorzugsweise weist er zwei

zueinander parallele Oberflächen auf, in denen sich jeweils eine Öffnung der Kanäle befindet. Die Kanäle verlaufen dabei vorzugsweise senkrecht zu diesen Oberflächen. Ein Beispiel eines derartigen Körpers ist ein Quader oder Zylinder, in dem die Kanäle zwischen zwei parallelen Oberflächen  
5 verlaufen. Es ist aber auch eine Vielzahl ähnlicher Geometrien denkbar.

Der Begriff "Kanal" beschreibt eine durch den Körper hindurchlaufende Verbindung zweier an der Körperoberfläche vorliegender Öffnungen, die beispielsweise den Durchtritt eines Fluids durch den Körper erlaubt. Der  
10 Kanal kann dabei eine beliebige Geometrie aufweisen. Er kann eine über die Länge des Kanals veränderliche Querschnittsfläche oder vorzugsweise eine konstante Kanalquerschnittsfläche aufweisen. Der Kanalquerschnitt kann beispielsweise einen ovalen, runden oder polygonalen Umriß mit geraden oder gebogenen Verbindungen zwischen den Eckpunkten des Polygons aufweisen.  
15 Bevorzugt sind ein runder oder gleichseitiger polygonaler Querschnitt. Vorzugsweise weisen alle Kanäle im Körper die gleiche Geometrie (Querschnitt und Länge) auf und verlaufen parallel zueinander.

Die Begriffe "Rohrbündelreaktor" und "Wärmetauscher" beschreiben zusammengefaßte parallele Anordnungen einer Vielzahl von Kanälen in Form von  
20 Rohren, wobei die Rohre einen beliebigen Querschnitt aufweisen können. Die Rohre sind in einer festen räumlichen Beziehung zueinander angeordnet, liegen vorzugsweise voneinander räumlich beabstandet vor und sind vorzugsweise von einem Mantel umgeben, der alle Rohre umfaßt. Hierdurch kann  
25 beispielsweise ein Heiz- oder Kühlmedium durch den Mantel geführt werden, so daß alle Rohre gleichmäßig temperiert werden.

Der Begriff "Block aus einem Massivmaterial" beschreibt einen Körper aus einem Massivmaterial (das wiederum aus einem oder mehreren Ausgangsmaterialien aufgebaut sein kann), der die Kanäle, beispielsweise in Form von  
30





Die Herstellung der erfindungsgemäßen Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen:

5 Das Verfahren a umfaßt die folgenden Schritte:

- 10 a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 15 a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- 20 a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und
- 25 a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

30 Das Verfahren b umfaßt die folgenden Schritte:

b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

5

b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

10

b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und

15

b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

20

25

Das Verfahren c) umfaßt die folgenden Schritte:

c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen

30

Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

- 5
- c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- 10
- c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),
- 15
- c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,
- 20
- c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,
- 25
- c6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorzugsweise umfaßt es die folgenden Schritte:

- 30
- c1) Herstellen von Lösungen von Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente außer Sauerstoff,

• OZ. 0050/48770

- 4

- 1

- 1

Das Verfahren d) umfaßt die folgenden Schritte:

- 5 d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 10 d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- 15 d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),
- 20 d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen,
- 25 d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere (das heißt in der Regel die noch nicht beschichteten) Katalysatorträger in den Kanälen des Körpers, bis die (bevorzugt alle) in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten (in der Regel voneinander abweichenden) Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,
- 30 d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich

von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

- 5 Dabei kann die Haftfähigkeit der Kanäle (z.B. der Innenfläche der Rohre) des Körpers oder der Katalysatorträger vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle (z.B. Innenrohre) oder der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert werden. dies trifft insbesondere auf die Ver-
- 10 fahren a) und c) bzw. b) und d) zu.

Das Verfahren e umfaßt die folgenden Schritte:

- 15 e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,
- 20 e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.
- 25 e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Das Verfahren f) umfaßt die folgenden Schritte:

- 5 f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der vorstehend in Verfahren b) bzw. d) definierten Art außerhalb des Körpers,
- 10 f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,
- f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

15 Vorzugsweise entspricht dabei die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanallinneren im Körper zumindest im wesentlichen, vorzugsweise annähernd oder vollständig.

20 Die Erfindung betrifft auch anorganische Heterogenkatalysator-Arrays, die nach einem der vorstehenden Verfahren erhältlich sind. Die Arrays können auch durch eine beliebige Kombination der vorstehenden Verfahren hergestellt werden.

25 Die Verfahren eignen sich zur Herstellung einer Vielzahl von Katalysatorsystemen, wie sie beispielsweise in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben sind.



Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren g) zur Bestimmung katalytischen Eigenschaften, insbesondere der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der vorstehend und nachstehend beschriebenen Katalysatoren in einem beschriebenen Array, umfassend die folgenden Schritte:

5

g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,

g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,

10

g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch (einen, mehrere oder alle der) Kanäle des Körpers,

15

g4) (vorzugsweise getrennter) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,

20

g5) (vorzugsweise getrennte) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,

g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergebnisse mehrerer Analysen.

25 Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt g2) die Schritte g3) bis g6 nacheinander für mehrere unterschiedliche fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils ein Spülschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend  
30 der Körper auf eine zweite Umsetzungstemperatur temperiert werden kann

und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

Es kann zu Beginn der Analyse der gesammelte Gasstrom des ganzen Arrays analysiert werden, um eine Umsetzung überhaupt nachzuweisen.

Danach können beim Vorliegen einer Umsetzung die Austräge der einzelnen Rohre oder mehrerer Rohre analysiert werden, um mit einer minimalen Anzahl an Analysevorgängen einen optimalen Katalysator zu ermitteln.

10 Es können einzelne Rohre oder mehrere oder alle Rohre zusammengefaßt durchströmt werden.

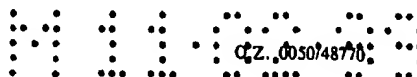
Vorzugsweise handelt es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder Gasgemisch.

15

Die Erfindung erlaubt die automatisierte Herstellung und katalytische Testung zum Zwecke des Massenscreenings von Heterogen-Katalysatoren für chemische Reaktionen, insbesondere für Reaktionen in der Gasphase, ganz besonders für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit  
20 molekularem Sauerstoff (Gasphasenoxidationen).

Zur Untersuchung geeignete Reaktionen bzw. Umsetzungen sind in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben. Beispiele geeigneter  
25 Reaktionen sind vornehmlich in dieser Literatur in den Bänden 4 und 5 unter den Ziffern 1, 2, 3 und 4 aufgeführt.

Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methyl-  
30



chlorsilanen, Öltraffination, Oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, Brennstoffzellen, heterogene Photokatalyse, Synthese von MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Oligomerisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

#### 15 Herstellung der anorganischen Heterogenkatalysator-Arrays

Zuerst erfolgt die Herstellung von zwei oder mehreren, bevorzugt 10 oder mehr, ganz besonders beforzugt 100 oder mehr, insbesondere von 1000 und mehr, speziell 10000 oder mehr flüssigen Ausgangsmischungen (im folgenden als Mischungen bezeichnet), die ausgewählte chemische Elemente des Periodensystems enthalten, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder bevorzugt Suspensionen (Dispersionen), wobei sich die hergestellten Mischungen im allgemeinen in ihrer chemischen Zusammensetzung oder Konzentration unterscheiden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammensetzung eingesetzt werden.

Die flüssigen Mischungen enthalten im allgemeinen eine flüssige chemische Komponente, die als Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmittel für die weiteren Komponenten der Mischung eingesetzt wird. Als

Lösungsmittel oder Dispergierhilfsmittel werden organische Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel und/oder Wasser, bevorzugt Wasser, eingesetzt.

Außer den chemischen Elementen des Lösungsmittels oder Dispergierhilfsmittels enthalten die flüssigen Mischungen ein oder mehrere, bevorzugt 2 oder mehrere, besonders bevorzugt 3 oder mehrere chemische Elemente, wobei i.a. aber nicht mehr als 50 verschiedene chemische Elemente mit einer Menge von jeweils mehr als 1 Gew.-% enthalten sind. Bevorzugt liegen die chemischen Elemente in den Mischungen in sehr inniger Vermischung vor, z.B. in Form eines Gemisches aus verschiedenen mischbaren Lösungen, innigen Emulsionen mit kleiner Tröpfchengröße und/oder bevorzugt als Suspension (Dispersion), die die betreffenden chemischen Elemente im allgemeinen in Form einer feinteiligen Fällung, z.B. in Form einer chemischen Mischfällung enthält. Besonders bewährt hat sich auch die Verwendung von Solen und Gelen, insbesondere von solchen, die die betreffenden chemischen Elemente in einer weitgehend homogenen Verteilung enthalten und bevorzugt von solchen, die ein für die anschließende Beschichtung günstiges Haft- und Fließverhalten zeigen. Als Ausgangsverbindungen für die ausgewählten chemischen Elemente kommen im Prinzip die Elemente selbst, vorzugsweise in fein verteilter Form, darüber hinaus alle Verbindungen in Frage, die die ausgewählten chemischen Elemente in geeigneter Weise enthalten, wie Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide, anorganische Salze, bevorzugt Nitrate, Carbonate, Acetate und Oxalate, metallorganische Verbindungen, Alkoxide, etc. Die jeweiligen Ausgangsverbindungen können in fester Form, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder in Form von Suspensionen eingesetzt werden.

Bevorzugte Elementverbindungen, insbesondere katalytisch aktiver Metalle, sind wasserlösliche Oxide, Hydroxide oder Salze mit organischen oder anorganischen Säuren. Aktivmetalle finden sich vorzugsweise in den Neben-

gruppen des Periodensystems der Elemente, beispielsweise in der 5. und 6. Nebengruppe für Oxidationskatalysatoren und in der Platingruppe für Hydrierungskatalysatoren. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt auch das Screening von bislang nicht als katalytisch aktiv erachteten (untypischen) Elementen, insbesondere Metallen oder Metalloxiden.

Daneben kann die flüssige Mischung weitere Verbindungen enthalten, die die Hafteigenschaften und das Fließverhalten der flüssigen Mischung auf der zu beschichtenden Kanalinnenseite beziehungsweise Rohrinneinnenseite oder Katalysatorträger und damit die Beschichtungseigenschaften der flüssigen Mischung, beeinflussen. Hierbei sind als organische Verbindungen z.B. Ethylenglykol oder Glycerin, wie sie in DE-A 4 442 346 beschrieben sind, oder z.B. Maleinsäure-Copolymere und als anorganische Verbindungen z.B.  $\text{SiO}_2$ , Si-organische Verbindungen oder Siloxane zu nennen.

15

Weiterhin können die Mischungen bekannte anorganische Trägermaterialien wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Aktivkohle,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$  enthalten, die i.a. die der Katalyse zugängliche Oberfläche der in der Mischung enthaltenen katalytisch wirksamen chemischen Elemente erhöhen, die darüber hinaus die katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Aktivmassen beeinflussen können und die ebenfalls die Haft- und Fließeigenschaften der erhaltenen Mischung beeinflussen können. In der Regel werden dabei Beschichtungen erhalten, die das bevorzugt oxidische, nitridische oder carbidische Trägermaterial neben dem eigentlichen katalytischen Material enthalten. Bei der Mischung der Komponenten oder beim anschließenden Aufheizen der Beschichtung kann das genannte Trägermaterial aber auch mit den darüber eingesetzten chemischen Elementen zu einem neuen Festkörpermateri-  
al reagieren.

25

Weiterhin können die eingesetzten Mischungen zusätzlich einen anorganischen und/oder organischen Binder oder ein Bindersystem enthalten, der die eingesetzte Mischung stabilisiert. Hierfür eignen sich z.B. Binder oder Bindersysteme, die Metallsalze, Metalloxide, Metalloxidhydroxide, Metalloxidhydroxid-Phosphate und/oder bei der Einsatztemperatur des Katalysators schmelzende eutektische Verbindungen enthalten.

Die Mischung kann ferner durch Zugabe von Säuren und/oder Basen in einem definierten pH-Bereich eingestellt werden. In vielen Fällen werden pH-neutrale Suspensionen eingesetzt. Die Mischung kann dazu vorteilhafterweise auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 6 und 8, eingestellt werden. Besondere Ergebnisse sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielen, wenn die Mischung einen hohen Feststoffanteil von bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% bei niedriger Viskosität aufweist. Bei ungenügender Fällung können Fällungshilfsmittel, wie Ammoniak zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Mischung nach und im allgemeinen auch während der Herstellung gerührt und deren Fließfähigkeit fortlaufend, mindestens aber am Ende der Herstellung gemessen. Dies kann z.B. durch Messung der Stromaufnahme des Rühraggregates erfolgen. Mit Hilfe dieser Messung kann die Viskosität der Suspension z.B. durch Zugabe von weiteren Lösungs- oder Verdickungsmitteln so eingestellt werden, daß eine optimale Haftung, Schichtdicke und Schichtdickengleichmäßigkeit auf der zu beschichtenden Rohrrinnenwand oder dem zu beschichtenden Hilfsträger (Katalysatorträger) resultiert.

Grundsätzlich ist die Erfindung nicht auf bestimmte Katalysatormaterialien und Katalysatorzusammensetzungen beschränkt. Die Herstellung der Mischung kann parallel oder nacheinander erfolgen und erfolgt in der Regel in auto-

matisierter Form, z.B. mit Hilfe eines Pipettierautomaten oder Pipettierrobotors oder auch eines Ink-Jet-Verfahrens, wie es beispielsweise in US 5,449,754 beschrieben ist.

5 Zur Beschichtung der Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers nach Verfahrensvariante a) können Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen einzelner Elemente oder Elementverbindungen voneinander getrennt gleichzeitig oder aufeinanderfolgend in die Rohre eingebracht werden. Das gleichzeitige Einbringen kann beispielsweise mit Hilfe eines modifizierten Ink-Jet  
10 (Tintenstrahldrucker-Druckkopfes) erfolgen, der getrennte Zuleitungen für die einzelnen Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen enthält und das gleichzeitige Versprühen erlaubt. Gegenüber dieser Verfahrensvariante a ist die Verfahrensvariante b bevorzugt, die insbesondere wie folgt durchgeführt wird:

15 Zur Herstellung der Katalysatoren oder deren Vorläufern werden zunächst Lösungen, Emulsionen und/oder Suspensionen der benötigten Elemente in separaten Gefäßen hergestellt. Hierbei handelt es sich oft um Metallsalzlösungen, beispielsweise Nitrate. Von den separaten Lösungen werden die für die Herstellung eines Katalysators oder Katalysatorvorläufers erforderlichen  
20 Mengen im gewünschten Mengenverhältnis in einen kleinen separaten Reaktionsbehälter überführt, in dem eine intensive Vermischung der Komponenten erfolgt. Die Dosierung kann beispielsweise mit Hilfe von Pipettierautomaten oder Ink-Jet erfolgen. Beim Vermischen der Komponenten kann es zu einer Reaktion oder Fällung der Komponenten kommen. Mit Hilfe von  
25 Fällungsmitteln wie Ammoniak wird gegebenenfalls eine Fällung herbeigeführt oder vervollständigt, so daß oft eine Suspension des gemischten Katalysatorvorläufermaterial vorliegt.

Da die Suspension eine geeignete Viskosität aufweisen sollte, um in ein  
30 Rohr des Rohrbündelreaktors eingebracht und verteilt werden zu können, so

daß sich eine möglichst gleichmäßige und weitgehend haftfeste Verteilung des Katalysators oder Katalysatorvorläufers auf der Rohrrinnenwand ergibt, kann, falls notwendig, die geeignete Viskosität der Suspension wie vorstehend beschrieben mit weiteren Zusatzstoffen auf den gewünschten Wert gezielt  
5 eingestellt werden. Das Entnehmen der Suspension aus dem Reaktionsbehälter kann dabei beispielsweise mit Pipetten, die Verteilung im Rohr, wie nachstehend beschrieben, durch Verspritzen oder Versprühen erfolgen. Der Reaktionsbehälter kann dabei ganz oder teilweise geleert werden. Es können mehrere Reaktionsbehälter parallel betrieben werden, oder ein Reaktions-  
10 behälter kann nach teilweisem Entleeren mit anderen Komponenten aufgefüllt werden, um zu einer veränderten Zusammensetzung zu gelangen.

Die Beschichtung mit den hergestellten Mischungen erfolgt, bevorzugt mittels eines Spritzverfahrens, auf verschiedene Teile eines insbesondere metallischen  
15 Rohrreaktors oder Wärmetauschers, insbesondere auf die Rohrrinnenwände von (bevorzugt metallischen) Reaktionsrohren eines Rohrbündelreaktors mit einer 10 bis 2000  $\mu\text{m}$  dicken Schicht, wobei im allgemeinen jedes Rohr mit einer Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet wird (zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen  
20 gleicher Zusammensetzung in mehreren Rohren eingesetzt werden).

Zur Überprüfung von Schichtdickeneffekten (wie Transporteffekten) können auch die gleichen Katalysatorzusammensetzungen mit unterschiedlichen Schichtdicken in unterschiedlichen Rohren aufgebracht werden.

25

In einer weiteren Variante der Erfindung werden Hilfsträger (bevorzugt metallische oder keramische Rohre) verwendet, die nach oder bevorzugt vor dem Einsetzen in die Reaktionsrohre eines Rohrbündelreaktors mit der flüssigen Mischung beschichtet worden sind.

30





Abführungsvorrichtungen für das Fluid zu verhindern. Bewährt hat sich auch eine Beschichtung, bei der die Mischung in das vorgeheizte Rohr aufgespritzt wird oder diese Mischung durch Tauchung in das vorgeheizte Rohr eingebracht wird. Dazu wird der metallische Grundkörper vor dem Aufspritzen der Suspension auf 60 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C und besonders bevorzugt 200 bis 300°C vorgeheizt und bei dieser Temperatur mit der eingangs beschriebenen Mischung beschichtet. Dabei wird ein Großteil der flüchtigen Bestandteile der Mischung verdampft und eine vorzugsweise 10 bis 2000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 20 bis 500  $\mu\text{m}$  dicke Schicht der katalytisch aktiven Metalloxide auf dem bevorzugt metallischen Grundkörper gebildet. Diese Art der Herstellung kann z.B. wie in DE-A-2 510 994 beschrieben erfolgen mit der Variante, daß die Mischung nicht auf einen vorerhitzten Träger, sondern auf einen vorerhitzten bevorzugt metallischen Grundkörper aufgetragen wird.

Zur Erzielung besonders dicker Schichten oder besonders homogener Beschichtungen kann die Beschichtung der Reaktionsrohre auch mehrfach hintereinander durchgeführt werden. Dabei können zwischen den einzelnen Beschichtungen eines Reaktionsrohres getrennte Trocknungs- und/oder Calciniern- und/oder Sinterschritte zwischengeschaltet werden. Die Innenwandbeschichtung wird im Falle des Spritzens vorteilhaft mit Hilfe einer oder mehrerer Sprühlanzen, vorzugsweise mit einer oder mehreren beweglichen Sprühlanzen durchgeführt. Dabei wird die Sprühlanze während des Sprühvorgangs z.B. mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung mit einer definierten konstanten oder variierenden Geschwindigkeit durch das zu beschichtende Rohr gezogen.

Die Dicke der aufgetragenen Schicht nach Trocknung und gegebenenfalls Calciniierung oder Sinterung beträgt vorzugsweise 10 bis 2000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 20 bis 500  $\mu\text{m}$ .

Zusätzlich kann vor der Beschichtung auf dem Innenrohr zuerst ein Haftvermittler und anschließend auf diesem Haftvermittler eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht aufgetragen werden. Durch den Haftvermittler kann die Anhaftung der katalytisch wirkenden Deckschicht auf dem Innenrohr erhöht werden. Außerdem können bei Verwendung eines Haftvermittlers die Standzeiten verlängert werden. Geeignete Haftvermittler sind vorstehend beschrieben.

Darüber hinaus kann die Haftung der katalytischen Schicht durch eine chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung des Innenrohres vor der Beschichtung erhöht werden. Bei einer chemischen Vorbehandlung können die Innenrohre z.B. mit Laugen oder bevorzugt mit Säuren gebeizt werden. Weiterhin kann z.B. das Innenrohr durch Strahlen mit einem trockenen Strahlmedium, insbesondere Korund oder Quarzsand aufgeraut werden, um die Haftung zu unterstützen. Darüber hinaus haben sich auch Reinigungsmittel bewährt, die eine Suspension von harten Teilchen, z.B. Korund, in einer Dispersionsflüssigkeit darstellen.

Darüber hinaus kann die Beschichtung auf dem vorzugsweise metallischen Innenrohr die Bestandteile Hilfsträger und eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht umfassen, wie dies beispielsweise in der DE-A- 19 600 685 beschrieben ist. Dabei weist der Hilfsträger bevorzugt eine äußere Form auf, die der Geometrie der zu beschichtenden Oberfläche zumindest im wesentlichen entspricht. Als Hilfsträger kommen dabei beispielsweise metallische oder keramische Körper in Frage, z.B. Geflechte aus Draht oder Rohre aus Metall oder Keramik. Dabei ist mindestens der Hilfsträger und bevorzugt nur der Hilfsträger mit der katalytisch wirkenden Deckschicht beschichtet und der beschichtete Hilfsträger im gesamten Reaktionsinnenrohr oder bevorzugt in einem Teil des Reaktionsinnenrohres angeordnet. Bei dieser Rohr-im-Rohr-Anordnung kann das Außenrohr beispiels-

weise an einem Ende eine Verjüngung aufweisen, um ein Herausfallen des Innenrohres zu verhindern, am anderen Ende können die überstehenden Innenrohre beispielsweise durch Federn oder ein federndes Material in das Außenrohr gedrückt werden.

5

Das besondere an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß jeder Hilfs-  
träger in dem verwendeten Rohrbündelreaktor im allgemeinen eine andere  
Zusammensetzung oder auch eine andere Schichtdicke der katalytischen  
Beschichtung aufweist. Darüber hinaus können die beschichteten Hilfsträger  
10 leicht gegen andere Hilfsträger mit anderen Beschichtungen ausgetauscht  
werden. Beispielsweise kann durch eine geeignete Reaktorkonstruktion (Vor-  
sehen von Absperrventilen usw.) ein Wechsel einzelner Hilfsträger während  
des Betriebs des Reaktors möglich sein.

15 Beim Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors unter Vakuum oder  
unter einer definierten Gasatmosphäre auf Temperaturen von 20 bis 1500°C,  
bevorzugt 60 bis 1000°C, besonders bevorzugt 200 bis 600°C, ganz beson-  
ders bevorzugt 250 bis 500°C wird die zuvor aufgetragene Beschichtung  
durch Trocknen vom bevorzugt wäßrigen Lösungsmittel befreit. Bei erhöhter  
20 Temperatur kann darüber hinaus eine Versinterung oder Calcinierung der die  
Beschichtung bildenden Teilchen stattfinden. Bei diesem Prozess wird in der  
Regel die eigentliche katalytisch wirksame Beschichtung erhalten.

Zur Temperaturregelung sind die Reaktionsrohre bevorzugt von einem  
25 Wärmeträgermedium, beispielsweise von einer Salzschnmelze oder von flüssi-  
gem Metall wie Ga oder Na umgeben. Dabei wird das flüssige Wärmeträ-  
germedium bevorzugt an einander gegenüberliegenden Stellen des Rohrbün-  
delreaktors zu- und abgeführt, z.B. mittels einer Pumpe, um es anschließend  
zwecks Wärmeab- oder Wärmeaufnahme über einen (z.B. luftgekühlten)  
30 Wärmetauscher zu führen. Das Wärmeträgermedium sorgt zum einen dafür,



20

30

Die Testung der Katalysatoren erfolgt durch Umsetzung von fluiden Reaktanten oder Reaktionsgemischen, die in der Regel flüssig oder bevorzugt gasförmig vorliegen. Vorzugsweise erfolgt die Testung von Oxidationskatalysatoren durch parallele oder hintereinander erfolgende Beaufschlagung einzelner, mehrerer oder aller Rohre des beschichteten Rohrbündelreaktors mit einer Gasmischung aus einem oder mehreren gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten organischen Edukten (z.B. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden etc.), Sauerstoff-haltigem Gas (z.B. Luft, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) und/oder z.B. H<sub>2</sub>, und gegebenenfalls einem Inertgas, z.B. Stickstoff oder einem Edelgas, bei Temperaturen von 20 bis 1200°C, bevorzugt bei 50 bis 800°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 600°C, wobei mittels einer geeigneten Vorrichtung die parallel oder hintereinander erfolgende getrennte Abführung der jeweiligen Gasströme der einzelnen, mehrerer oder aller Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors sichergestellt wird.

Durch die in der Regel unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors wird beispielsweise ein Gasgemisch aus z.B. einem Sauerstoff enthaltenden Gas (z.B. Luft, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) und/oder H<sub>2</sub> und dem umzusetzenden organischen Edukt (beispielsweise Propen oder o-Xylol) geleitet. Neben den genannten gasförmigen Stoffen können auch noch weitere gasförmige Stoffe, wie Cl- oder P-haltige Stoffe zugegen sein. Dabei kann die Gasmischung nacheinander durch die einzelnen Reaktorrohre geleitet werden. In der bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Durchleitung der Gasmischung durch die Reaktionsrohre in der Weise, daß alle Rohre gleichzeitig von der Gasmischung durchströmt werden. Dabei kann während des Hochfahrens der Reaktion, d.h. während der Aktivierungszeit der katalytischen Beschichtungen die Zusammensetzung des Feeds, die Temperatur des Wärmetauschermediums beziehungsweise des Reaktionsrohres, die Verweilzeit des Feeds und/oder der Druck des Gesamtgases im Rohrbündelreaktor verändert werden. Die das jeweilige Reaktionsrohr verlassenden

5

10

15

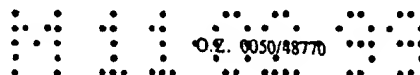
20

25

30

Eine andere Art, die einzelnen Abgase der jeweiligen im allgemeinen unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre separat abzuleiten, besteht in einer z.B. computergesteuert mechanisch bewegten "Schnüffelvorrichtung" mit einer Schnüffelleitung für das zu entnehmende Gas, die im wesentlichen automatisch auf, in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres positioniert wird und anschließend eine Reaktionsgasprobe entnimmt. Die Positionierung und Entnahme des jeweiligen Reaktionsgases wird dabei bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß nur das eigentliche, später zu analysierende Reaktionsgas und kein zusätzliches Fremdgas von außen in die Schnüffelleitung gelangt. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrichtung auf dem Reaktionsrohrende erfolgt, so ist eine im wesentliche gasdichte Anbringung der Schnüffelleitung auf dem Reaktionsrohrende, z.B. durch Andrücken der Schnüffelvorrichtung auf die Stirnseite des Rohrreaktors, von Vorteil. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrichtung in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erfolgt, so ist es vorteilhaft, die Reaktionsgase über einen in der Schnüffelleitung eingestellten Unterdruck in der Weise in die Schnüffelvorrichtungen zu saugen, daß die Menge der angesaugten Reaktionsgase so begrenzt ist, daß keine zusätzlichen Fremdgase in die Schnüffelleitung hineingesaugt werden. Als besonders vorteilhaft hat es sich im Fall der Positionierung der Schnüffelleitung in den Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erwiesen, wenn das Ende der Schnüffelleitung in der Weise verjüngt ist, daß durch das Einstecken der Schnüffelleitung in das Ende des jeweiligen Reaktionsrohres eine im wesentlichen gasdichte Abdichtung der aus dem betreffenden Reaktionsrohr austretenden Reaktionsgase gegen den Außenraum gewährleistet ist. Nach erfolgter Entnahme von Reaktionsgas aus dem betrachteten Reaktionsrohr des Rohrbündelreaktors wird die Schnüffelvorrichtung - vorzugsweise automatisch - auf, in oder über einem anderen, in der Regel dem nächstgelegenen Ausgang eines weiteren Reaktionsrohres positioniert, um dort die nächste Gasentnahme zu bewerkstelligen. Auf diese Art und Weise können alle Abgase der Reaktionsrohre für eine Probenahme





separat angefahren und anschließend analysiert werden. Es ist nicht nur möglich, daß die Positionierung auf, in oder über dem Reaktionsrohrausgang bewegt wird und der Rohrbündelreaktor feststeht, sondern die Schnüffelleitung kann während der Positionierung feststehen und der Rohrbündelreaktor  
5 entsprechend bewegt werden. Während der Positionierung können auch sowohl die Schnüffelvorrichtung als auch der Rohrbündelreaktor eine Bewegung erfahren. In einer bevorzugten Verfahrensvariante bleibt der Rohrbündelreaktor unverändert und nur die Schnüffelvorrichtung wird während der Positionierung über oder auf die jeweiligen Reaktionsrohrenden bewegt. In  
10 einer anderen bevorzugten Verfahrensvariante erfährt der Rohrbündelreaktor während der Positionierung eine Drehbewegung um seine Achse, während die Schnüffelleitung bei einer Positionierung über den jeweiligen Reaktionsrohrenden eine lineare Bewegung in Richtung zur Drehachse des Rohrbündelreaktors durchführt, während bei einer Positionierung auf den jeweiligen  
15 Reaktionsrohrenden die Schnüffelvorrichtung eine zusätzliche Bewegung parallel zur Reaktorachse durchführt. Es können auch mehrere Schnüffelvorrichtungen gleichzeitig für die Probenahme der verschiedenen Reaktionsgase eingesetzt werden. Zudem kann auch eine Probenahme mehrerer zusammengefaßter Rohre erfolgen.

20

In analoger Weise, wie die Gasabführung über sogenannte Schnüffelleitungen erfolgt, kann auch als Alternative zur Gasversorgungshaube die Gaszuleitung über ein solches Prinzip erfolgen, wobei eine sequentielle Testung der einzelnen Rohre erfolgt. Dabei muß natürlich die Abgasschnüffelleitung  
25 synchron zur Frischgaszuführungsleitung positioniert werden.

Das Screening der katalytischen Performance der einzelnen katalytischen Beschichtungen der einzelnen Reaktionsrohre kann durch chemische Analyse der jeweiligen Gasströme mittels geeigneter, an sich bekannter Methoden  
30 erfolgen. Die aus den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors

einzelnen abgeleiteten Gassströme werden dabei z.B. mittels geeigneter Vorrichtungen z.B. über Gaschromatographie mit FID und/oder WLD als Detektor, oder z.B. mittels Massenspektrometrie einzeln auf ihre Zusammensetzung analysiert. Dabei wird die erhaltene Gaszusammensetzung insbesondere hinsichtlich ihres relativen Gehaltes an gewünschtem Produkt beziehungsweise an verschiedenen gewünschten Produkten analysiert und die erhaltenen Konzentrationen in Relation zum umgesetzten Edukt gesetzt, wobei sich Werte für die jeweiligen Umsätze (Aktivität) und Produktselektivitäten ergeben. Dabei ist es in vielen Fällen nützlich, die Produktselektivitäten der einzelnen Katalysatoren über einen längeren Zeitraum von im allgemeinen Stunden bis mehreren Wochen zu messen. Bei der Selektion der für die jeweilige Reaktion geeignetsten Katalysatorbeschichtung kann es, um die Zahl der Gasanalysen zu beschränken, nützlich sein, die Wiederholungsmessungen nur noch an Gaszusammensetzungen von ausgewählten Reaktorrohren zu bestimmen, die eine gewünschte Grenzkonzentration oder Grenzselektivität an bestimmten Produkten überschreiten.

Nach dem katalytischen Test können die aufgebrachten katalytischen Innenbeschichtungen entfernt werden, so daß der erhaltene Rohrbündelreaktor wieder einer erneuten katalytischen Beschichtung zugänglich ist.

Die Katalysatorbeschichtungen können dadurch erneuert werden, daß die alte katalytisch wirkende Deckschicht der Beschichtung zumindest im wesentlichen abgetragen wird und eine neue katalytisch wirkende Beschichtung durch Schwämmeln, Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauchen aufgebracht wird. Zweckmäßigerweise wird man dasselbe Beschichtungsverfahren wählen, mit dem die zuvor entfernte katalytische Beschichtung aufgebracht worden ist. Das Abtragen der alten katalytisch wirkenden Deckschicht der Beschichtung kann insbesondere durch Strahlen mit einem Strahlmedium, z.B. Korund, Siliciumcarbid, feinem Sand oder dergleichen, auf einfache Weise

geschehen. Alternativ hat sich auch eine Behandlung mit Wasserdampf oder die Verwendung von chemischen Abtragemethoden bewährt.

5 Eine effiziente Methode zur Entfernung der Innenbeschichtungen - beispielsweise nach der Katalysatorreinigung - stellt der Einsatz von Bürsteneinrichtungen, z.B. analog einer Flaschenbürste, in der Regel in Verbindung mit den beschriebenen Reinigungsmitteln dar. Bevorzugt ist die Entfernung der Innenbeschichtungen auf zumindest weitgehend automatisiertem Wege.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann leicht in automatisierter Form von Robotern durchgeführt werden. Eine Beschichtung von Rohren mit dem Katalysator gewährleistet eine optimale Strömung des Fluids, verursacht nur geringen Druckverlust und verhindert Verstopfungen in den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors.

15 Die räumliche Trennung und eindeutige Zuordnung der getesteten Beschichtungen bietet den Vorteil, mit einem Apparat (Rohrbündel) gleichzeitig eine im allgemeinen der Anzahl an Rohren entsprechende Anzahl an Materialien parallel mit reduziertem Kosten- und Zeitaufwand testen zu können.

20 Weiterhin bietet der Rohrbündelreaktor im Vergleich zu anderen Systemen, z.B. Lochplatten, CVD-Arrays, usw. den Vorteil, möglichst nahe an einem technischen Prozeß (scale-up-Fähigkeit bleibt erhalten) zu testen. Es kann sehr schnell und kostengünstig eine technisch relevante Optimierung durchgeführt werden, insbesondere auch, weil eine Vielzahl von Katalysatoren  
25 parallel/gleichzeitig unter gleichen Bedingungen getestet werden kann.

BASF Aktiengesellschaft

12. Februar 1998  
NAE19970855 IB/SF/cd6

5 Patentansprüche

- 10 1. Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.
- 15 2. Array nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren anorganische Heterogenkatalysatoren sind.
- 20 3. Array nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher ist und die Kanäle Rohre sind, oder der Körper ein Block aus einem Massivmaterial ist, der die Kanäle aufweist.
- 25 4. Array nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer sind und als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vorliegen.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

- 5
- a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 10
- a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- 15
- a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und
- 20
- a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.
- 25
6. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
- b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und

gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

5 b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

10 b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und

15 b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

20 7. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

25 c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

30

- 5

- 10

- 15

- 20

- 25

- d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen

Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

5 d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

10 d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

15 d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen,

20 d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere Kanäle des Körpers, bis die in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

25 d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder ~~Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.~~



9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Kanäle des Körpers vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,

e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.

e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

11. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

- 5
- f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der in Anspruch 6 oder 8 definierten Art außerhalb des Körpers,
- 10
- f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,
- f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.
- 15
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zumindest im wesentlichen entspricht.
- 20
13. Array, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 12.
- 25
14. Verfahren zur Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der Katalysatoren in einem Array nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 13, umfassend die folgenden Schritte:
- g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,
- g2) ~~Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,~~

- g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktions-  
gemisches durch Kanäle des Körpers,
- g4) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren  
zusammengefaßten Kanälen des Körpers,
- g5) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,
- g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergeb-  
nisse mehrerer Analysen.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem  
Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt  
g2) die Schritte g3) bis g6) nacheinander für mehrere unterschiedliche  
fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden,  
wobei jeweils ein Spülschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann,  
und anschließend der Körper auf eine zweite Umsetzungstemperatur  
temperiert werden kann und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser  
Temperatur wiederholt werden können.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es  
sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein  
Gas oder Gasgemisch handelt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeich-  
net, daß es sich bei der Umsetzung um eine Gasphasenoxidation han-  
delt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein moleku-  
laren Sauerstoff enthaltendes Reaktionsgemisch eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Katalysatorträger im Körper vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12 und 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren automatisiert erfolgt.
-

BASF Aktiengesellschaft

12. Februar 1998  
NAE19970855 IB/SF/cd6

5

## Zusammenfassung

10

Der Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern ist aus einem Körper aufgebaut der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.

15

Ein Verfahren zur Herstellung des Arrays umfaßt die folgenden Schritte:

20

a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

25

a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

30

a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und

- a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**